

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭58—143749

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>  
A 61 F 13/00  
A 41 B 13/02

識別記号  
厅内整理番号  
7033-4C  
7149-3B

⑥公開 昭和58年(1983)8月26日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ⑦医療、衛生用素材

⑧特 願 昭57—26072  
⑨出 願 昭57(1982)2月22日  
⑩發 明 者 斎藤公一  
大津市園山1丁目1番1号東レ  
株式会社滋賀事業場内

## ⑪發 明 者 遠山俊六

大津市園山1丁目1番1号東レ  
株式会社滋賀事業場内  
⑫出 願 人 東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目  
2番地

## 明細書

## 1. 発明の名称 医療、衛生用素材

## 2. 特許請求の範囲

$5 \times 10^{-4}$ グラム当量/グラム以上の酸性基を有するポリアミド、ポリエスチルまたはポリアクリロニトリル系樹脂からなる成形物に、抗菌性を有する第4級窒素化合物を、 $3.0 \times 10^{-3}$ モル/グラム以上置換含有させた改質成形物からなる医療、衛生用素材にあら。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐久性のある抗菌作用を有する医療、衛生用材料に関するものである。

従来、合成繊維あるいはフィルムからなる製品は抗菌性がなく、医療や衛生用素材としては、不適当とされていた。

本発明者は、これらの問題点に着目し、観察検討の結果、合成繊維あるいは合成フィルムを改質することにより、これらの難特性を付与することに成功した。

すなわち本発明の骨子は、 $5 \times 10^{-4}$ グラム当量

/グラム以上の酸性基を有するポリアミド、ポリエスチルまたはポリアクリロニトリル系樹脂からなる成形物に、抗菌性を有する第4級窒素化合物を、 $3.0 \times 10^{-3}$ モル/グラム以上置換含有させた改質成形物からなる医療、衛生用素材にあら。

本発明はかかる構成を採用したことにより、初めて、合成繊維あるいは合成フィルムからなる成形物を医療、衛生用途に適用し得たものであり、それも被菌を含め菌類の繁殖に対して極めてすぐれた抗力を有するものであり、かつその抗力の持続性の点においても従来の医療、衛生用製品に見られたかつかた程の耐洗濯性を有するという特徴を有するものを提供し得たものである。したがつて本発明品は洗濯するたびに消毒処理する必要はなく極めて効率よく使用できる利点を有するものである。

本発明でいうポリアミドとはたとえばナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン6・10などの通常のポリアミド系重合体ならびにこれにさらに他の

のジアミンまたはジカルボン酸成分を共重合してなる共重合体であつて、フィルム形成性あるいは繊維形成性を有する重合体である。

また、ポリエステルとはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの通常のポリニステル系重合体ならびにこれにさらに他のジカルボン酸またはグリコール成分を共重合してなる共重合体であつて、上記同様にフィルムまたは繊維形成性を有するものをいう。また、ポリアクリロニトリルの場合も上記同様通常のポリアクリロニトリル系重合体ならびにポリアクリロニトリルを主とする共重合体で繊維形成性を有するものである。

本発明においては上記重合体に  $3 \times 10^{-4}$  グラム当量／グラム以上好ましくは  $5.5 \times 10^{-4}$  グラム当量／グラムの酸性基を導入したものが適用される。

かかる酸性基としてはカルボン酸とスルホン酸が後の第4級窒素化合物の置換反応処理の点で好ましい。

かかる酸性基は次のような化合物によつて上記

などがあり、本発明においてはそのいずれでもよい。

しかし、成形物にグラフト重合するが、成形物の物理特性ならびに量的規模での生産の容易さの点で好ましい。

かかるグラフト重合方法としては、放射線照射、オゾン酸化、過酸化物などの開始剤を行い、活性化させ、前述の单量体をグラフト重合させる公知の方法でよい。

また、ポリアクリルニトリル系繊維は上記方法の他に、濃厚なアルカリ水溶液で熱処理することにより、ニトリル基をカルボキシル基にかえることができる。

いわずにしても、成形物に導入または含有せしむる酸性基の量が、成形物あたり  $3 \times 10^{-4}$  グラム当量／グラム未満であると、後で抗菌性を有する堆積性窒素化合物で置換処理をしても、本発明の目的とする十分な抗菌性能が付与できない。

かかる酸性基に置換させる抗菌性を有する第4級窒素化合物としては、既知又は不飽和の脂肪族

重合体に導入することができる。

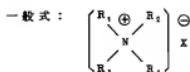
たとえばカルボン酸基としてはアクリル酸、メタクリル酸ならびにこれらの誘導体ならびにイタコン酸、ブテントリカルボン酸など不飽和脂肪族多価カルボン酸などがあげられ、またスルホン酸基としてはステレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチル-2-プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-フェニル-2-エタンスルホン酸、アリルスルホン酸ならびにこれらの誘導体などがあげられるが、要するにラジカル重合可能な官能基を有するカルボン酸基あるいはスルホン酸基を含有する化合物であればよい。

また、上記の他にポリアミドまたはポリエスチルの場合には、これら重合体と共に得る官能基、たとえばアミノ基、カルボキシル基、水酸基を有する上記酸基含有化合物であつてもさしつかえない。

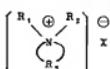
かかる酸性基導入の時期は上記重合体の重合段階に共重合するか、あるいは該重合体の成形段階でプレンドする外に、成形物にグラフト重合する

炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基、あるいは該窒素化合物の窒素の複数個を構成する炭化水素基およびこれらの基を組合せた炭化水素基からなる第4級窒素化合物であつて抗菌性、抗カビ性を有するものであれば適用できるが、なかでも上記炭化水素基の総炭素数が10以上好ましくは15以上である第4級窒素化合物が該性能にすぐれている。

本発明の第4級窒素化合物の代表的な例としては下記一般式で示される第4級アンモニウム塩がある。



ここで  $R_1 \sim R_4$  は炭化水素基であり、単に窒素を含む複数個を有する場合は上記一般式の  $R_3$ ,  $R_4$  が  $R_3$  で表わされる次式の構造をとる。



ここで  $R_1$  は炭素数 2 以上好ましくは 5 以上の炭化水素基であり、  $R_2$  は更に  $R_1 \sim R_4$  の炭化水素基を包含する構造であつてもよい。いずれの場合も全炭化水素基の炭素数の総和が 10 以上、特に 15 以上が好ましく、又はハロゲン等に好ましくは塩素、臭素を示す。

かかる一般式で示される化合物の具体例としてはラウリル・ジメチル・ベンジル・アンモニウムクロライド、セチル・ジメチル・ベンジル・アンモニウムプロマイド、ステアリル・トリメチル・アンモニウム・クロライド、セチル・ビリジニウム・クロライドなどをあげることができる。勿論上記化合物の  $R_1 \sim R_4$ 、 $R_5$  を炭素数の総和が 10 以上好ましくは 15 以上である範囲で、適宜置換したもののあるいは又はクロムからブロムまたはその反対に置換したものが特に有効であることはいうまでもない。しかし、ヘキシル・トリメチル・アンモニウムクロライドなどの如く炭化水素基の炭素数の総和が 1.0 未満の化合物は抗菌性に劣るものであり、本発明には適当でない。

はない。

本発明の医療、衛生用素材は極めて高い抗菌性を有するものであり、たとえば通常のナイロンスティーブル紡織糸からなるガーゼと比較した場合、実用 1 日後ににおいて培養菌（大腸菌、ブドウ球菌などの細菌）は本発明のガーゼが 0 であるのに対し、通常ナイロンの上記ガーゼには 4 万個/ $\text{cm}^2$  の細菌が認められ、異常に臭気を発するという格段の相違があるものである。

以下本発明をさらに実施例により説明する。

#### 実施例 1、比較例 1、2

アクリル酸をグラフト重合することにより、カルボキシル基を  $5 \times 10^{-2}$  グラム当量/グラム・ファイバー導入した、6-ナイロン繊維（34 × 88 mm）からなるテープ状平織物を、ラウリル・ジメチル・ベンジル・アンモニウム・クロライドが 2.0 重量%（被処理物重量当たりの %）含んだ希比 1 : 50 なる水溶液中で 95°C × 20 分間、加熱處理を行い、置換処理をした。このものは  $5.5 \times 10^{-4}$  モル/グラムのラウリル・ジメチル・ベンジ

これらの抗菌性を有する塩基性窒素化合物は単独で用いてもよく、また 2 種以上を併用して使用してもよい。なお、これらの抗菌性を有する塩基性窒素化合物は、前述の酸性基を含有するポリアミドまたはポリエステル、ポリアクリロニトリル系成形物に対し、 $5.0 \times 10^{-3}$  グラム当量/グラム以上好ましくは  $1.0 \times 10^{-2}$  グラム当量/グラム以上置換させる。 $3.0 \times 10^{-3}$  グラム当量/グラム以下の場合は、本発明の目的である良好な抗菌性能を付与することが難しく、また  $1.0 \times 10^{-1}$  モル/グラムを離れて置換しても、抗菌性能は平衡に達し、それ以上の抗菌性能の向上は期待できない。

本発明の医療、衛生用素材は上記の如き抗菌性を有する成形物単独で構成したものでもよいが、これに他の木綿や合成樹脂成形物などの混用物の形で適用してもよい。かかる素材の例としてはたとえばバンソウコウ、カットテープなどの医療用テープ、ガーゼ、包帯、わだ類、ならびにおむつや生理用品などの如く、直接肌や思慮に接触せしめる用途が主体であるが、これに限定する必要

ル・アンモニウム・クロライドで置換されていることが、重量変化からわかつた。

このものの抗菌性を JIS Z-2911 法により測定した。結果は次表のとおりであつた。

なお比較例として、酸性基を導入していない、通常の 6-ナイロンからなるテープ状平織物（比較例 1）、天然の木綿 100% からなるテープ状平織物（比較例 2）を本実施例と同様に塩基性窒素化合物で置換処理したものの抗菌性も示した。

| 供試品<br>種類<br>(回数) | アスペルギルスニグロ |   |    | ペニシリウムトリナム |   |    |
|-------------------|------------|---|----|------------|---|----|
|                   | 0          | 5 | 10 | 0          | 5 | 10 |
| 本実施例              | 3*         | 3 | 3  | 3          | 3 | 3  |
| 比較例 1             | 3          | 1 | 1  | 2          | 1 | 1  |
| 比較例 2             | 3          | 1 | 1  | 3          | 1 | 1  |

\* カビ抵抗性的判定は JIS-Z-2911 の判定基準に基づいた。

3：菌糸の発育が認められない。

2：菌糸発育が全面積の 1/3 以下。

1：菌糸の発育が全面積の1/3を越える。  
また洗たく1回とは、家庭用洗たく機により、市販の中性洗剤ザブ（花王石けん（株））28gからなる洗たく液を用い、400×20分間作動させて洗たくすることを意味する。

## 実施例2、比較例3

実施例1と同様に、カルボキシル基を $1.4 \times 10^{-3}$ グラム当量／グラムファイバー導入した、ポリアミド系繊維（34×54mm）からなるガーゼ織物を、セチル・ジメチル・ベンジル・アンモニウム・プロマイドが5g/L含まれている水溶液中に浴比が1:50になるように95℃まで加熱昇温後、30分間処理した。このものは、セチル・ジメチル・ベンジル・アンモニウム・プロマイドが $3.1 \times 10^{-4}$ モル／グラム（被処理物の重量に対し）置換されていた。これを実施例1と同様に、JIS-B-2-2911に基づいて抗菌性を調べたところ、耐洗たく性にすぐれた良好な性能が付与されていた（本実施例）。

なお参考として、本実施例中のセチル・ジメチ

ル・ベンジル・アンモニウム・プロマイドの代りに、オクチル・ビリジニウム・プロマイド（比較例3）を用いて処理したが、本実施例のような良好な抗菌性は付与できなかつた。

## 実施例3

通常のポリエステル系繊維（1.54×44mm）65g、木綿35gからなるガーゼをアクリル酸にてダグラフト改質し、ポリエステルに対し、 $4.2 \times 10^{-2}$ グラム当量／グラム・ファイバーのカルボキシル基を導入した。次に、このものを、ジメチル・ベンジル・アンモニウム・クロライドで、実施例1と同様に処理を行い、医療用ガーゼを作成した。

このものは、実施例1と同様に耐洗たく性にすぐれた抗菌性のある素材であつた。なお比較として、カルボキシル基を導入していない本実施例と同様のガーゼを、ジメチル・ベンジル・アンモニウム・クロライドで処理したが、耐洗たく性の劣つたものであつた。

## 実施例3

通常のポリアクリルニトリル系繊維34×76mmからなる48番手单糸の紡績糸を、医療用の包帯に織り上げ、かかる包帯を水酸化カリウム20g/Lからなる水溶液に浸漬し、加熱昇温し、95℃で30分間、処理をした。次に水洗後、ラクリル・トリメチル・アンモニウム・プロマイドが、被処理物に対し、20重量%になるよう含んだ水溶液中に浸し、加熱昇温を行い、95℃で30分間、熱処理をした。

このものは、極めて抗菌性に優れた包帯であつた。

特許出願人 東レ株式会社

## MEDICAL AND SANITARY BASE MATERIAL

### Bibliographic Fields

Publication number: JP58143749 (A)

Publication date: 1983-08-26

Inventor(s): SAITOU KOUICHI; TOYAMA SHIYUNROKU

Applicant(s): TORAY INDUSTRIES

### Classification:

- international: A61F13/49; A61F13/00; A61F13/15; A61F13/472; A61L15/00; C08F8/30; C08F20/00; C08F20/44; C08G63/91; C08G69/48; C08J7/12; A61F13/00; A61F13/15; A61L15/00; C08F8/00; C08F20/00; C08G63/00; C08G69/00; C08J7/00; (IPC1-7): A41B13/02; A61F13/00

- European:

Application number: JP19820026072 19820222

Priority number(s): JP19820026072 19820222

### Abstract

#### 1.発明の名称

医療、衛生用素材

#### Claims

#### 2.特許請求の範囲

3×10-4グラム当量/グラム以上の酸性基を有するポリアミド、ポリエスチルまたはポリアクリロニトリル系樹脂からなる成形物に、抗菌性を有する第4級窒素化合物を、3.0×10-5モル/グラム以上置換含有させた改質成形物からなる医療、衛生用素材。

#### Specification

#### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐久性のある抗菌作用を有する医療、衛生用材料に関する。

従来、合成繊維あるいはフィルムからなる製品は抗菌性がなく、医療や衛生用素材としては、不適当とされていた。

本発明者らは、これらの問題点に着目し、鋭意検討の結果、合成繊維あるいは合成フィルムを改質することにより、これらの諸特性を付与することに成功した。

すなわち本発明の骨子は、3×10-4グラム当量/グラム以上の酸性基を有するポリアミド、ポリエスチルまたはポリアクリロニトリル系樹脂からなる成形物に、抗菌性を有する第4級窒素化合物を、3.0×10-5モル/グラム以上置換含有

#### 1. Title of Invention

material for medicine , hygiene

#### 2.Claim (s )

In molded article which consists of polyamide , polyester or polyester resin composition rear Castanea crenata Sieb. et Zucc. Ro nitrile resin which possesses acidic group of 3 X 10-4gram equivalents /gram or more, material . for medicine , hygiene which consists of improvement molded article which it substitutes contains of 3.0 X 10-5mole /gram or more quaternary nitrogen compound which possesses antimicrobial

#### 3.Detailed Description of Invention

this invention regards material for medicine , hygiene which possesses antibacterial action which has durability .

Until recently, product which consists of synthetic fiber or film wasnot an antimicrobial , was made inadequate as medicine and material for the hygiene .

As for these inventors , you paid attention to these problem , you succeeded ingranting these characteristics result of diligent investigation , by improving synthetic fiber or synthetic film .

Namely as for essence of this invention , in molded article which consists of polyamide , polyester or polyester resin composition rear Castanea crenata Sieb. et Zucc. Ro nitrile resin which possesses acidic group of 3 X 10-4gram equivalents /gram or more,there is a material for medicine ,

させた改質成形物からなる医療、衛生用素材に  
ある。

本発明はかかる構成を採用したことにより、初  
めて、合成繊維あるいは合成フィルムからなる  
成形物を医療、衛生用途に適用し得たものであ  
り、それも難菌を含め菌類の繁殖に対して極めて  
すぐれた抵抗力を有するものであり、かつその  
抵抗力の持続性の点においても従来の医療・衛  
生用製品に見られなかった程の耐洗濯性を有  
するという特徴を有するものを提供し得たもの  
である。したがって本発明品は洗濯するたびに消  
毒処理する必要はなく極めて効率よく使用でき  
る利点を有するものである。

本発明でいうポリアミドとはたとえばナイロン 6、  
ナイロン 6·6、ナイロン 6·10などの通常のポリア  
ミド系重合体ならびにこれにさらに他のジアミ  
ンまたはジカルボン酸成分を共重合してなる共  
重合体であって、フィルム形成性あるいは繊維  
形成性を有する重合体である。

また、ポリエステルとはポリエチレンテレフタレー  
ト、ポリブチレンテレフタレートなどの通常のポリ  
エステル系重合体ならびにこれにさらに他のジ  
カルボン酸またはグリコール成分を共重合して  
なる共重合体であって、上記同様にフィルムま  
たは繊維形成性を有するものとい。また、ポリ  
アクリロニトリルの場合も上記同様通常のポリ  
アクリロニトリル系重合体ならびにポリアクリロ  
ニトリルを主とする共重合体で繊維形成性を有  
するものである。

本発明においては上記重合体に  $3 \times 10^{-4}$  グラ  
ム当量/グラム以上好ましくは  $5.5 \times 10^{-4}$  グラム当  
量/グラムの酸性基を導入したものが適用され  
る。かかる酸性基としてはカルボン酸とスルホン  
酸が後の第 4 級窒素化合物の置換反応処理の  
点で好ましい。

かかる酸性基は次のような化合物によって上記  
重合体に導入することができる。

たとえばカルボン酸基としてはアクリル酸、メタ  
クリル酸ならびにこれららの誘導体ならびにイタコ  
ン酸、ブテントリカルボン酸など不飽和脂肪族多  
価カルボン酸などがあげられ、またスルホン酸  
基としてはステレンスルホン酸、2-アクリラミド-  
2-メチル-2-プロパンスルホン酸、2-アクリ  
ルアミド-2-フェニル-エタンスルホン酸、アリ  
ルスルホン酸ならびにこれらの誘導体などがあ  
げられるが、要するにラジカル重合可能な官能

hygiene which consists of improvement molded article which it substitutes contains of  $3.0 \times 10^{-5}$  gram equivalents /gram or more quaternary nitrogen compound which possesses antimicrobial .

Being something where this invention for first time, applies molded article which consists of synthetic fiber or synthetic film to medicine , hygiene application by adopting the configuration which catches, acquires, It is something which offers those which possess feature that being something which possesses resistance which quite is superior that includes microbe and vis-a-vis propagation of fungi , it possesses resistance to laundering of extent which was not seen in conventional medicine \*hygiene product at same time at point of retention of resistance , acquires. Therefore as for article of this invention at each time it washes it is not necessary disinfection to do and it is something which possesses benefit which quite can be used efficiently.

polyamide as it is called in this invention for example nylon 6 , nylon 6 \*6, nylon 6 \*10 or other conventional polyamide polymer and furthermore copolymerizing diamine other or dicarboxylic acid component in this, with copolymer which becomes, it is a polymer which possesses film forming property or fiber forming ability .

In addition, polyester polyethylene terephthalate layer rate , polybutylene terephthalate-based resin rate or other conventional polyester polymer and furthermore copolymerizing the other dicarboxylic acid or glycol component in this, with copolymer which becomes, it means that description above in same way it possesses film or fiber formability . In addition, in case of polyacrylonitrile it is something which possesses the fiber forming ability with above-mentioned similar conventional polyacrylonitrile polymer and copolymer which makes polyacrylonitrile main.

Regarding to this invention, those which introduce acidic group of preferably  $5.5 \times 10^{-4}$  gram equivalents /gram of  $3 \times 10^{-4}$  gram equivalents /gram or more into above-mentioned polymer are applied. carboxylic acid and sulfonic acid are desirable in point of substitution reaction treatment of quaternary nitrogen compound after as this acidic group .

Following way it can introduce this acidic group into above-mentioned polymer with compound .

You can list unsaturated aliphatic polybasic carboxylic acid etc such as acrylic acid , methacrylic acid and these derivative and itaconic acid , butene tricarboxylic acid as the for example carboxylic acid group , you can list styrene sulfonic acid , sodium 2-acrylamide-2-methylpropane sulfonate 2-methyl- propane sulfonic acid , sodium 2-acrylamide-2-methylpropane sulfonate 2- phenyl - ethane sulfonic acid , allyl sulfonic acid and these derivative etc in addition as the sulfonic acid group , if, but in a word a

基を有するカルボン酸基あるいはスルホン酸基を含有する化合物であればよい。

また、上記の他にポリアミドまたはポリエステルの場合は、これら重合体と共重合し得る官能基、たとえばアミノ基、カルボキシル基、水酸基を有する上記酸基含有化合物であってもさしつかえない。

かかる酸性基導入の時期は上記重合体の重合段階に共重合するか、あるいは該重合体の成形段階でブレンドする外に、成形物にグラフト重合するなどがあり、本発明においてはそのいずれでもよい。

しかし、成形物にグラフト重合するのが、成形物の物理特性ならびに量的規模での生産の容易さの点で好ましい。

かかるグラフト重合方法としては、放射線照射、オゾン酸化、過酸化物などの開始剤を用い、活性化させ、前述の単量体をグラフト重合させる公知の方法でよい。

また、ポリアクryルニトリル系繊維は上記方法の他に、濃厚なアルカリ水溶液で熱処理することにより、ニトリル基をカルボキシル基にかえることができる。

いずれにしても、成形物に導入または含有せしめる酸性基の量が、成形物あたり  $3 \times 10^{-4}$  グラム当量/グラム未満であると、後で抗菌性を有する塩基性窒素化合物で置換処理をしても、発明の目的とする十分な抗菌性能が付与できない。

かかる酸性基に置換させる抗菌性を有する第4級窒素化合物としては、飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基、あるいは該窒素化合物の窒素の複素環を構成する炭化水素基およびこれらの基を組合せた炭化水素基からなる第4級窒素化合物であって抗菌性、抗カビ性を有するものであれば適用できるが、なかでも上記炭化水素基の総炭素数が10以上好ましくは15以上である第4級窒素化合物が該性能にすぐれている。

本発明の第4級窒素化合物の代表的な例としては下記一般式で示される第4級アンモニウム塩がある。

compound which contains carboxylic acid group or sulfonic acid group which possesses radically polymerizable functional group it should have been.

In addition, in above-mentioned other things in case of polyamide or polyester, there is not an inconvenience even with above-mentioned acid group-containing compound which possesses functional group , for example amino group , carboxyl group , hydroxy group which it can copolymerize with these polymer .

It copolymerizes time of this acidic group introduction to polymerization step of above-mentioned polymer , or or outside blends with molding step of the said polymer , graft polymerization such as makes molded article to be, to this invention regarding, it is good whichever.

But, it is desirable in physical property of molded article and point of the ease of production with quantitative scale graft polymerization to make molded article .

As this graft polymerization method , activating making use of irradiation , ozone oxidation , peroxide or other initiator , it is possible to be a known method which graph \* polymerizes aforementioned monomer .

In addition, as for polyacrylonitrile fiber to other than above-mentioned method , it can be able to apply nitrile group to carboxyl group by thermal processing doing with concentrated aqueous alkali solution .

Anyway, even when doing, when quantity of acidic group which in the molded article it introduces or contains, or, per molded article is under  $3 \times 10^{-4}$  gram equivalents /gram , doing substitution treatment with basic nitrogen compound which possesses antimicrobial afterwards, it cannot grant sufficient antimicrobial performance which it makes objective of invention.

If it is something which possesses antimicrobial , mold resistance with quaternary nitrogen compound which consists of hydrocarbon group which combines hydrocarbon group and these bases which configuration do heterocycle of nitrogen of saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon group or aromatic hydrocarbon group , or the said nitrogen compound as quaternary nitrogen compound which possesses antimicrobial which is substituted in this acidic group , it can apply, but Even among them quaternary nitrogen compound where total number of carbon atoms of above-mentioned hydrocarbon group is 10 or more preferably 15 or more is superior in said performance .

There is a quaternary ammonium salt group or its salt which is shown with below-mentioned General Formula as the representative example of quaternary nitrogen compound of this invention .

一般式



ここで R1～R4 は炭化水素基であり、単に窒素を含む複素環を有する場合は上記一般式の R3,R4 が R5 で表わされる次式の構造をとる。



ここで R5 は炭素数 2 以上好ましくは 5 以上の炭化水素基であり、R5 は更に R1～R4 の炭化水素基を包含する構造であってもよい。いずれの場合も全炭化水素基の炭素数の総和が 10 以上に、特に 15 以上が好ましく、X はハロゲン特に好ましくは塩素、臭素を示す。

かかる一般式で示される化合物の具体例としてはラウリル・ジメチル・ベンジル・アンモニウムクロライド、セチル・ジメチル・ベンジル・アンモニウムプロマイド、ステアリル・トリメチル・アンモニウム・クロライド、セチル・ビリジニウム・クロライドなどをあげることができる。勿論上記化合物の R1～R4,R5 を炭素数の総和が 10 以上好ましくは 15 以上である範囲で、適宜置換したものあるいは X をクロムからプロムまたはその反対に置換したものが特に有効であることはいうまでもない。しかし、ヘキシル・トリメチル・アンモニウムクロライドなどの如く炭化水素基の炭素数の総和が 10 未満の化合物は抗菌性に劣るものであり、本発明には適当でない。

これらの抗菌性を有する塩基性窒素化合物は単独で用いてもよく、また 2 種以上併用して使用してもよい。なお、これらの抗菌性を有する塩基性窒素化合物は、前述の酸性基を含有するポリアミドまたはポリエチスチ、ポリアクリロニトリル系成形物に対し、 $3.0 \times 10^{-5}$  グラム当量/グラム以上好ましくは  $10 \times 10^{-4}$  グラム当量/グラム以上置換させる。 $3.0 \times 10^{-5}$  グラム当量/グラム以下の場合は、本発明の目的である良好な抗菌性能を付与することが難しく、また  $1.0 \times 10^{-5}$  モル/グラムを越えて置換しても、抗菌性能は平衡に達し、それ以上の抗菌性能の向上は期待できない。本発明の医療、衛生用素材は上記の如き抗菌性を有する成形物単独で構成したものでもよいが、これに他の木綿や合成樹脂成形物などとの混用物の形で適用してもよい。かかる

General Formula

R1～R4 が炭化水素基、R5 が炭素数 2 以上好ましくは 5 以上の炭化水素基である場合の上記一般式の R3,R4 が R5 で表わされる次式の構造をとる。

Here as for R5 with hydrocarbon group of carbon number 2 or more preferably 5 or greater , as for R5 furthermore it is good even with structure which includes hydrocarbon group of R1～R4. In each case sum of carbon number of all hydrocarbon group 10 or more , especially 15 or more is desirable, X shows halogen particularly preferably chlorine , bromine .

lauryl \*dimethyl \*benzyl \*ammonium chloride , cetyl \*dimethyl \*benzyl \*ammonium bromide , stearyl \*trimethyl \*ammonium \*chloride , cetyl \*pyridinium \*chloride etc fact that finishes to be able is listed as embodiment of compound which is shown with this General Formula . Thing or X which in range where R1～R4, R5 of theabove-mentioned compound sum of carbon number is of course 10 or more preferably 15 ormore, appropriately is substituted bromo or as for those whichthat in opposite direction are substituted especially beingeffective it is not necessary to say from chromium . But, as though hexyl \*trimethyl \*ammonium chloride or other sum of carbon number of hydrocarbon group as for compound under 10 being something which is inferior to antimicrobial , isnot suitable in this invention .

It is possible to use basic nitrogen compound which possesses these antimicrobial with the alone , in addition jointly using 2 kinds or more , to use it is possible. Furthermore, above preferably 10X 10-4gram equivalents /gram of 3.0 X 10-5gram equivalents /gram or more it substitutes the basic nitrogen compound which possesses these antimicrobial , vis-a-vis polyamide or polyester , polyacrylonitrile molded article which contains aforementioned acidic group . 3.0 Case it is below  $\times 10^{-5}$ gram equivalents /gram , it is difficult to grant the satisfactory antimicrobial performance which is a objective of this invention in addition exceeding  $1.0 \times 10^{-5}$  mole /gram , substituting, antimicrobial performance reaches to equilibrium , cannot expect improvement of antimicrobial performance above that. material for medicine , hygiene of this invention as description above it ispossible to be something which configuration is done with molded article

素材の例としてはたとえば絆創膏、カットテープなどの医療用テープ、ガーゼ、包帯、わた類、ならびにおむつや生理用品などの如く、直接肌や患部に接触せしめる用途が主体であるが、これに限定する必要はない。

本発明の医療、衛生用素材は極めて高い抗菌性を有するものであり、たとえば通常のナイロンステーブル紡績糸からなるガーゼと比較した場合、実用1日後において培養菌(大腸菌、ブドウ状球菌などの細菌)は本発明のガーゼが0であるに対し、通常ナイロンの上記ガーゼには4万個/cm<sup>2</sup>の細菌が認められ、異状な臭気を発するという格段の相違があるものである。

以下本発明をさらに実施例により説明する。

#### 実施例 1、比較例 1,2

アクリル酸をグラフト重合することにより、カルボキシル基を5x10-2グラム当量/グラム・ファイバー導入した、6-ナilon纖維(3d×88mm)からなるテープ状平織物、ラウリル・ジメチル・ベンジル・アンモニウム・クロライドが20重量%被処理物重量当りの%)含んだ浴比1:50なる水溶液中で95°Cx20分間、加熱処理を行い、置換処理をした。このものは3.3×

(sub)10-4 モル/グラムのラウリル・ジメチル・ベンジ

ル・アンモニウム・クロライドで置換されていることが、重量変化からわかった。

このものの抗菌性を JISZ-2911 法により測定した。結果は次表のとおりであった。

alone which possesses antimicrobial , but in this it is possible to apply in form of blend ones other cotton and such as synthetic resin molded article . As though for example adhesive plaster , cut tape or other medical tape , gauze , bandage . \* it is as example of this material type, and the diaper and feminine hygiene goods or other , application which directly contacts skin and afflicted part is main component , but it is not necessary to limit in this.

As for material for medicine , hygiene of this invention being something which quite possesses high antimicrobial , when it compares with gauze which consists of for example conventional nylon staple spun yarn , in after practical 1 day it is something which is marked difference that as for culture microbe (E. coli , Staphylococcus or other bacterium ) of usually it can recognize the bacterium 40,000 /cm<sup>2</sup> in above-mentioned gauze of nylon the gauze of this invention 0 vis-a-vis being, deviant shape gives out, odor .

Below this invention is explained furthermore with Working Example .

#### Working Example 1, Comparative Example 1, 2

carboxyl group 5 x 10-2 gram equivalents /gram \* fiber was introduced by graph \* polymerizing the acrylic acid , 6 -nylon fiber tape plain weave which consists of (3 dX 88mm ), lauryl \*dimethyl \* [benzene] \* the ammonium \*chloride 20 weight% (matter being treated per weight %) did 95 \*x20min , heat treatment in aqueous solution which becomes ratio 1:50 which is included did substitution treatment. As for this 3.3 X

(sub ) 10 - lauryl \*dimethyl \* of 4 mole /gram [benji ]

It understood from weight change that it is substituted with jpi 11 \*ammonium \*chloride .

This antimicrobial was measured due to JIS Z -2911 method. Result was sort of next table .

| 測定項目<br>回数 | アスペルギルスニグロ |   |    | ベニシリウムシトリナム |   |    |
|------------|------------|---|----|-------------|---|----|
|            | 0          | 5 | 10 | 0           | 5 | 10 |
| 本実施例       | 5"         | 3 | 3  | 3           | 3 | 3  |
| 比較例 1      | 3          | 1 | 1  | 2           | 1 | 1  |
| 比較例 2      | 3          | 1 | 1  | 3           | 1 | 1  |

なお比較例として、酸性基を導入していない、通常の 6-ナilonからなるテープ状平織物(比較例 1)、天然の木綿 100%からなるテープ状平織

Furthermore tape plain weave which does not introduce acidic group as Comparative Example ,consists of conventional 6-nylon (Comparative Example 1), tape plain weave

物(比較例 2)を本実施例と同様に塩基性窒素化合物で置換処理したもののが抗菌性も示した。\* カビ抵抗性の判定は JIS-Z2911 の判定基準に基づいた。

3:

菌糸の発育が認められない。

2:

菌糸発育が全面積の 1/3 以下。

1;

菌糸の発育が全面積の 1/3 を越える。

また洗濯 1 回とは、家庭用洗濯機により、市販の中性洗剤ザブ(花王石けん(株))2g/l からなる洗濯液を用い、40°C × 20 分間作動させて洗濯することを意味する。

### 実施例 2, 比較例 3

実施例 1 と同様に、カルボキシル基を 1.4 × 10-3 グラム当量/グラムファイバー導入した、ポリアミド系繊維(3dx54mm)からなるガーゼ織物を、セチル・ジメチル・ベンジル・アンモニウム・プロマイドが 5g/l 含まれている水溶液中に浴比が 1:50 になるように 95°Cまで加熱昇温後、30 分間処理した。このものは、セチル・ジメチル・ベンジル・アンモニウム・プロマイドが、3.1 で x10-4 モル/グラム(被処理物の重量に対し)置換されていた。これを実施例 1 と同様に、JIS-Z-2911に基づいて抗菌性を調べたところ、耐洗濯性にすぐれた良好な性能が付与されていた(本実施例)。

なお参考として、本実施例中のセチル・ジメチル・ベンジル・アンモニウム・プロマイドの代りに、オクチル・ビリジニウム・プロマイド(比較例 3)を用いて処理したが、本実施例のような良好な抗菌性は付与できなかつた。

### 実施例 3

通常のポリエステル系繊維(1.5dx44mm)65%、木綿 35%からなるガーゼをアクリル酸にてグラフト改質し、ポリエステルに対し、4.2 × 10-2 グラム当量/グラム・ファイバーのカルボキシル基を導入した。次に、このものを、ジメチル・ベンジル・アンモニウム・クロライドで、実施例 1 と同様に処理を行い、医療用ガーゼを作成した。

このものは、実施例 1 と同様に耐洗濯性にすぐれた抗菌性のある素材であった。なお比較として、カルボキシル基を導入していない本実施例

(Comparative Example 2 ) which consists of natural cotton 100% itshowed also antimicrobial of those which in same way as this working example itssubstituted treated with basic nitrogen compound . Decision of \*mold resistance was based on criteria of JIS -Z2911.

3:

It cannot recognize growth of mycelia .

2:

mycelia growth 1/3 or less . of entire surface area

1;

Growth of mycelia exceeds 1/3 of entire surface area .

In addition laundry one time , 40 \*X 20min operating making use of the cleaning liquid which consists of 2 g/l with domestic laundering machine , commercial neutral detergent Zabu (Kao Corporation (DB 69-053-5703 ) soap Ltd. ), it meansfact that it washes.

### Working Example 2 , Comparative Example 3

In order gauze weave which in same way as Working Example 1, 1.4 X 10-3gram equivalents/gram fiber introduced carboxyl group , consists of polyamide fiber (3 dx54mm), cetyl \*dimethyl \*benzyl \*ammonium \*bromide 5 g/l in aqueous solution which is included ratio 1: to become 50, 95 ° to after elevated temperature , 30 min it treated. As for this, cetyl \*dimethyl \*benzyl \*ammonium \*bromide , x10-4mole /gram (In weight of matter being treated confronting) was substituted with 3.1. This in same way as Working Example 1, when antimicrobial was inspected on thebasis of JIS -Z-2911, satisfactory performance which is superior in the resistance to laundering was granted, (this working example ).

Furthermore as reference, in place of cetyl \*dimethyl \*benzyl \*ammonium \*bromide in this working example , ittreated making use of octyl \*pyridinium \*bromide (Comparative Example 3 ), but it could not grant thesatisfactory antimicrobial like this working example .

### Working Example 3

conventional polyester fiber (1.5 dx44mm ) 65%, gauze which consists of cotton 35% graft wasimproved with acrylic acid , carboxyl group of 4.2 X 10-2gram equivalents /gram \*fiber was introducedvis-a-vis polyester . Next, this, with dimethyl \*benzyl \*ammonium \*chloride , it treated in same way as Working Example 1,drew up medical gauze .

This was material which has antimicrobial which is superior in sameway as Working Example 1 in resistance to laundering . Furthermore gauze which is similar to this

と同様のガーゼを、ジメチル・ベンジル・アンモニウム・クロライドで処理したが、耐洗濯性の劣つたものであった。

#### 実施例 3

通常のポリアクリルニトリル系繊維3d×76mmからなる48番手単糸の紡績糸を、医療用の包帯に縫り上げ、かかる包帯を水酸化カリウム20g/Lからなる水溶液に浸漬し、加熱昇温し、95°Cで30分間、処理をした。次に水洗後、ラウリル・トリメチル・アンモニウム・プロマイドが、被処理物に対し、20重量%になるように含んだ水溶液中に浸し、加熱昇温を行い、95°Cで30分間、熱処理をした。

このものは、極めて抗菌性に優れた包帯であった。

特許出願人 東レ株式会社

#### Drawings

working example which does not introduce carboxyl group as comparison, was treated with dimethyl \*benzyl \*ammonium \*chloride , but those where resistance to laundering is inferior.

#### Working Example 3

To weave spun yarn of No.48 hand single fiber which consists of conventional polyacrylonitrile fiber 3dX 76mm , in bandage of medical , it soaked this bandage in aqueous solution which consists of potassium hydroxide 20g/l , elevated temperature did, 95 \* with did 30 min , treatments. In order next after water wash , lauryl \*trimethyl \*ammonium \*bromide , to become 20 weight % vis-a-vis matter being treated , it soaked in aqueous solution which is included did elevated temperature , 95\* with did 30 min , thermal processing .

This was bandage which is superior in quite antimicrobial .

patent applicant Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422 )